

10/506424

PCT/JP03/02422

Reg'd PCTO 02 SEP 2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

03.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 3月 4日

出願番号

Application Number:

特願2002-057419

[ST.10/C]:

[JP2002-057419]

出願人

Applicant(s):

科学技術振興事業団  
独立行政法人産業技術総合研究所

REC'D 25 APR 2003

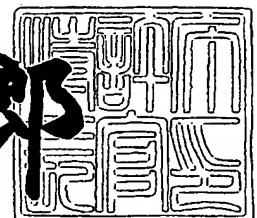
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3024241

【書類名】 特許願

【整理番号】 PA900341

【提出日】 平成14年 3月 4日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市梅園2丁目27-4-102

    【氏名】 牧岡 良和

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

    【氏名】 林 輝幸

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

    【氏名】 田中 正人

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

    【氏名】 韓 立彪

【特許出願人】

    【持分】 050/100

    【識別番号】 396020800

    【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

    【代表者】 沖村 憲樹

【特許出願人】

    【持分】 050/100

    【識別番号】 301021533

    【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

    【代表者】 吉川 弘之

特2003-057419

理人】

【識別番号】

100102668

【弁理士】

【氏名又は名称】

佐伯 憲生

【電話番号】

03-5205-2521

手数料の表示】

【予納台帳番号】

039251

【納付金額】

10,500円

【その他】

国等以外の全ての者の持分の割合 50/100

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

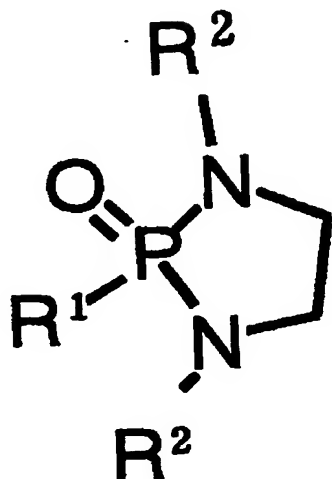
【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規なホスホン酸アミド化合物、その製造方法及び用途

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式〔1〕

【化1】



〔1〕

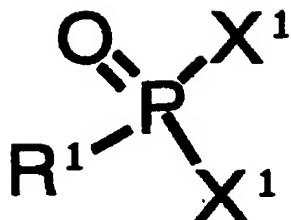
(式中、 $R^1$  は置換基を有していても良いアルキル基、同シクロアルキル基、同アルケニル基、同シクロアルケニル基、同アルキニル基、同アリール基、同アラール基又は同複素環式基を示し、 $R^2$  は水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、同シクロアルキル基、同アルケニル基、同シクロアルケニル基、同アリール基、同アラール基又は同複素環式基を示す。)

で表されるホスホン酸アミド化合物。

【請求項2】 アミン化合物又はアンモニウム塩化合物とホスホリル化合物とを、塩基性化合物の存在下にリン-窒素結合形成反応させることを特徴とする、請求項1に記載のホスホン酸アミド化合物の製造方法。

【請求項3】 ホスホリル化合物が、一般式〔2〕

【化 2】

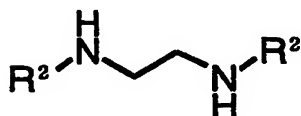


[2]

(式中、 $\text{R}^1$  は前記と同じ。 $\text{X}^1$  は脱離基を示す。) で表される化合物である請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】 アミン化合物が、一般式 [3]

【化 3】

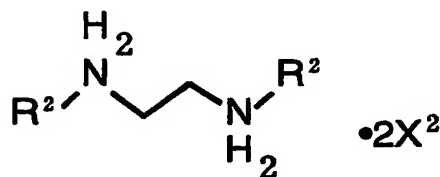


[3]

(式中、 $\text{R}^2$  は前記と同じ。) で表される化合物である請求項 2 又は 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】 アンモニウム塩化合物が、一般式 [4]

【化 4】



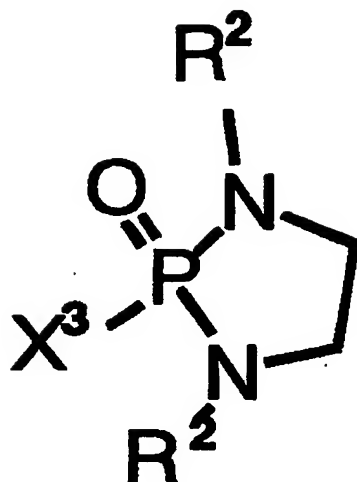
[4]

(式中、 $\text{R}^2$  は前記と同じ。 $\text{X}^2$  は陰イオン基を示す。) で表される化合物である請求項 2 又は 3 に記載の製造方法。

【請求項 6】 リン酸アミド化合物と有機金属化合物とをリンー炭素結合形成反応させることを特徴とする、請求項 1 に記載のホスホン酸アミド化合物の製造方法。

【請求項 7】 リン酸アミド化合物が、一般式 [5]

【化 5】



[5]

(式中、 $X^3$  は脱離基を示す。 $R^2$  は前記と同じ。) で表される化合物である、請求項 6 に記載の製造方法。

【請求項 8】 有機金属化合物が、一般式 [6]



(式中、 $R^1$  は前記と同じ。 $M$  はメタロ基を示す。) で表される化合物である、請求項 6 又は 7 に記載の製造方法。

【請求項 9】 請求項 1 に記載のホスホン酸アミド化合物を含んでなる、希土類金属イオンの抽出剤。

【請求項 10】 請求項 1 に記載のホスホン酸アミド化合物を抽出剤として用いることを特徴とする、希土類金属イオンを含む水溶液からの希土類金属イオンの抽出方法。

【請求項 11】 有機溶媒を用いて抽出する請求項 10 に記載の抽出方法。

【請求項 12】 有機溶媒が、水と完全には混和しない有機溶媒である請求項 11 に記載の抽出方法。

【請求項 13】 希土類金属イオンを含む水溶液と、請求項 1 に記載のホスホン酸アミド化合物及び有機溶媒とを混合、接触させて、該金属イオンを有機溶媒層に移行させる、請求項 12 に記載抽出方法。

【請求項 14】 請求項 13 に記載の抽出方法により希土類金属イオンを抽

出してなる有機溶媒層を、水と混合、接触させて該金属イオンを水層に移行させることを特徴とする、希土類金属イオンの逆抽出方法。

【請求項 15】 混合、接触させる水が弱酸性乃至酸性の水である請求項 14 に記載の逆抽出方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、希土類金属イオンの抽出剤等として有用な新規なホスホン酸アミド化合物とその製造方法、並びに該化合物を用いた、希土類金属イオンを含む水溶液からの希土類金属イオンの抽出方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

希土類元素（スカンジウム、イットリウム及び 15 種類のランタノイド元素の総称）は、磁石、ハードディスクの研磨材、水素二次電池、排ガス処理触媒、MRI 造影剤等の重要な材料の構成元素として大量に利用されている。これらの元素は鉱石であるモナザイトやバストネサイト、ゼノタイムから分離精製される他、前記の材料の廃材からも分離回収されている。

【0003】

従来の希土類元素の分離方法としては、（1）イオン交換法、（2）沈殿法、及び、（3）溶媒抽出法が知られている。このうち、（3）の溶媒抽出法は、大量の希土類元素を連続して分離することが可能であることから、これらの中では最も効果的な分離方法であると言える。

【0004】

前記の溶媒抽出法においては、希土類元素を含む水溶液を抽出剤又は抽出剤を含む有機溶媒と接触させ、該元素を水層から有機層へ移動させることにより希土類元素の分離を行うことが出来る。該抽出剤としては、「レアメタル事典」（堂山昌男監修、株式会社フジ・テクノシステム社発行、1991年）251頁に記述されているジアルキルホスホン酸やカルボン酸等の酸性化合物、及び「希土類元素の化学」（N. E. Topp 著、塩川二郎、足立吟也訳、化学同人発行、1

974年) 21頁に記述されているリン酸エステル等の中性化合物が一般に広く知られており、また、利用されている。

【0005】

しかしながら、前記の酸性化合物は希土類元素を含む水溶液と接触することにより水溶液中に水素イオンを放出し、該水溶液の性質、特に該水溶液中の水素イオンの濃度を大きく変化させる。このことが、前記の、希土類元素を水層から有機層へ移動させる効率を大きく低下させるという問題を有していた。

一方、これまでに知られている前記の中性化合物は、希土類元素の水層から有機層への移動効率が本来的に低いという問題を有していた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、希土類金属イオンを簡単な操作で効率良く抽出することが出来る希土類金属イオンの抽出方法と、そのためのより効果的な抽出剤を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

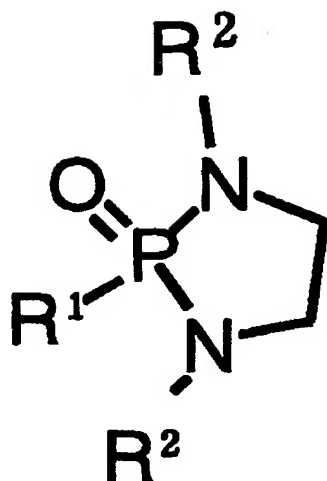
本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定構造を有するホスホン酸アミド化合物が希土類金属イオンの抽出剤として極めて有効に利用し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち、本発明は、一般式〔1〕



【化6】



[1]

(式中、 $R^1$ は置換基を有していても良いアルキル基、同シクロアルキル基、同アルケニル基、同シクロアルケニル基、同アルキニル基、同アリール基、同アラルキル基又は同複素環式基を示し、 $R^2$ は水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、同シクロアルキル基、同アルケニル基、同シクロアルケニル基、同アリール基、同アラルキル基又は同複素環式基を示す。)

で表されるホスホン酸アミド化合物に関する。

【0009】

また、本発明は、アミン化合物又はアンモニウム塩化合物とホスホリル化合物とを、塩基性化合物の存在下にリン-窒素結合形成反応させることを特徴とする、上記ホスホン酸アミド化合物の製造方法に関する。

【0010】

更に、本発明は、リン酸アミド化合物と有機金属化合物とをリン-炭素結合形成反応させることを特徴とする、上記ホスホン酸アミド化合物の製造方法に関する。

【0011】

また、本発明は、上記ホスホン酸アミド化合物を含んでなる、希土類金属イオンの抽出剤に関する。

【0012】

更に、本発明は、上記ホスホン酸アミド化合物を抽出剤として用いることを特

徴とする、希土類金属イオンを含む水溶液からの希土類金属イオンの抽出方法

【0013】

更にまた、本発明は、希土類金属イオンを抽出してなる有機溶媒層を、水と混合、接触させて該金属イオンを水層に移行させることを特徴とする、希土類金属イオンの逆抽出方法に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】

前記一般式〔1〕において、 $R^1$  が置換基を有していても良いアルキル基の場合のアルキル基としては、炭素数1～40、好ましくは1～30、より好ましくは1～18の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられ、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-、*iso*-、*sec*-又は*tert*-ブチル基、*n*-、*iso*-、*sec*-、*tert*-又は*neo*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、セチル基等が挙げられる。

また、 $R^1$  が置換基を有していても良いシクロアルキル基の場合のシクロアルキル基としては、炭素数5～30、好ましくは5～20、より好ましくは5～10の単環又は複合環式のシクロアルキル基が挙げられ、具体的には、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

$R^1$  が置換基を有していても良いアルケニル基の場合のアルケニル基としては、炭素数2～40、好ましくは2～30、より好ましくは2～15の直鎖状又は分岐状のアルケニル基が挙げられ、具体的には、例えば、ビニル基、プロペニル基、 $\alpha$ -又は $\beta$ -スチリル基、アリル基等が挙げられる。

$R^1$  が置換基を有していても良いシクロアルケニル基の場合のシクロアルケニル基としては、前記したシクロアルキル基に1個以上の二重結合などの不飽和結合を有するものが挙げられ、具体的には、例えば、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

【0015】

$R^1$  が置換基を有していても良いアルキニル基の場合のアルキニル基としては

、例えば、前記した炭素数 2 以上のアルキル基に 1 個以上の三重結合などの不飽和基を有するものが挙げられ、具体的には、例えば、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、フェニルエチニル基等が挙げられる。

$R^1$  が置換基を有していても良いアリール基の場合のアリール基としては、例えば、炭素数 6～42、好ましくは 6～26、より好ましくは 6～22 の単環、多環又は縮合環式のアリール基が挙げられ、具体的には、例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基等が挙げられる。

$R^1$  が置換基を有していても良いアラルキル基の場合のアラルキル基としては、例えば、炭素数 7～30、好ましくは 7～20、より好ましくは 7～15 の単環、多環又は縮合環式のアラルキル基が挙げられ、具体的には、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。

$R^1$  が置換基を有していても良い複素環式基の場合の複素環式基としては、例えば、環中に少なくとも 1 個以上の窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を有し、1 個の環の大きさが 5～20 員、好ましくは 5～10 員、より好ましくは 5～7 員であって、前記したシクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基を縮合していてもよい飽和又は不飽和の単環、多環又は縮合環式の複素環式基が挙げられ、具体的には、例えば、ピリジル基、チエニル基、フェニルチエニル基、チアゾリル基、フリル基、ピペリジル基、ピペラジル基、ピロリル基、モルホリノ基、イミダゾリル基、インドリル基、キノリル基、ピリミジニル基等が挙げられる。

#### 【0016】

これらアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基及び複素環式基の置換基としては、後記本発明化合物の製造方法において支障を来さないものであって、且つ、一般式 [1] で示されるホスホン酸アミド化合物を希土類金属イオンの抽出剤として使用した場合に悪影響を及ぼさないような置換基であればどのような置換基でも良いが、例えば、前記したアルキル基からなるアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基、2-エチルヘキシロキシ基、オクチロキシ基等）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ基、エチルチオ

基等)、ジアルキルアミノ基(例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等)、トリアルキルシリル基(例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基等)、アルキル置換シロキシ基(例えばトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基等)、例えば塩素、臭素、フッ素、ヨウ素等のハロゲン原子、例えばメチレンジオキシ、ジメチルメチレンジオキシ基等のアルキレンジオキシ基、シアノ基などが挙げられる。

## 【0017】

また、一般式[1]中の前記したアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基及び複素環式基が、相互に置換することが出来る場合には、これらの基が相互に置換したものであってもよい。そのようなものとしては、例えば、アルキル置換シクロアルキル基、アルキル置換アリール基、アルキル置換シクロアルケニル基、アルキル置換複素環式基、アルキル置換アラルキル基、シクロアルキル置換アルキル基、シクロアルキル置換アルケニル基、シクロアルキル置換アルキニル基、アルケニル置換アリール基、アリール置換アルケニル基などが挙げられる。

## 【0018】

一般式[1]において、 $R^2$ が置換基を有していても良いアルキル基の場合のアルキル基としては、炭素数1~40、好ましくは1~30、より好ましくは1~24の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられ、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-、*i*so-、*sec*-又は*tert*-ブチル基、*n*-、*i*so-、*sec*-、*tert*-又は*neo*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、セチル基等が挙げられる。

また、 $R^2$ が置換基を有していても良いシクロアルキル基の場合のシクロアルキル基としては、炭素数5~30、好ましくは5~18、より好ましくは5~12の単環又は複合環式のシクロアルキル基が挙げられ、具体的には、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

$R^2$ が置換基を有していても良いアルケニル基の場合のアルケニル基としては

、炭素数 2～40、好ましくは 2～30、より好ましくは 2～24 の直鎖状又は分岐状のアルケニル基が挙げられ、具体的には、例えば、ビニル基、プロペニル基、 $\alpha$ -又は $\beta$ -スチリル基、アリル基、エチニル基、フェニルエチニル基等が挙げられる。

$R^2$  が置換基を有していても良いシクロアルケニル基の場合のシクロアルケニル基としては、前記したシクロアルキル基に 1 個以上の二重結合などの不飽和結合を有するものが挙げられ、具体的には、例えば、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

#### 【0019】

$R^2$  が置換基を有していても良いアリール基の場合のアリール基としては、例えば、炭素数 6～42、好ましくは 6～26、より好ましくは 6～22 の単環、多環又は縮合環式のアリール基が挙げられ、具体的には、例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基等が挙げられる。

$R^2$  が置換基を有していても良いアラルキル基の場合のアラルキル基としては、例えば、炭素数 7～30、好ましくは 7～20、より好ましくは 7～15 の単環、多環又は縮合環式のアラルキル基が挙げられ、具体的には、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。

$R^2$  が置換基を有していても良い複素環式基の場合の複素環式基としては、例えば、環中に少なくとも 1 個以上の窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を有し、1 個の環の大きさが 5～20 員、好ましくは 5～10 員、より好ましくは 5～7 員であって、前記したシクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基を縮合していてもよい飽和又は不飽和の単環、多環又は縮合環式の複素環式基が挙げられ、具体的には、例えば、ピリジル基、チエニル基、フェニルチエニル基、チアゾリル基、フリル基、ピペリジル基、ピペラジル基、ピロリル基、モルホリノ基、イミダゾリル基、インドリル基、キノリル基、ピリミジニル基等が挙げられる。

#### 【0020】

これらアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基及び複素環式基の置換基としては、後

記本発明化合物の製造方法において支障を来さないものであって、且つ、一般式〔1〕で示されるホスホン酸アミド化合物を希土類金属イオンの抽出剤として使用した場合に悪影響を及ぼさないような置換基であればどのような置換基でも良いが、例えば、前記したアルキル基からなるアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基、2-エチルヘキシロキシ基、オクチロキシ基等）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ基、エチルチオ基等）、ジアルキルアミノ基（例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等）、トリアルキルシリル基（例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基等）、アルキル置換シロキシ基（例えばメチルシロキシ基、エチルシロキシ基等）、例えば塩素、臭素、フッ素、ヨウ素等のハロゲン原子、例えばメチレンジオキシ、ジメチルメチレンジオキシ基等のアルキレンジオキシ基、シアノ基などが挙げられる。

## 【0021】

また、一般式〔1〕中の前記したアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基及び複素環式基が、相互に置換することが出来る場合には、これらの基が相互に置換したものであってもよい。そのようなものとしては、例えば、アルキル置換シクロアルキル基、アルキル置換アリール基、アルキル置換シクロアルケニル基、アルキル置換複素環式基、アルキル置換アラルキル基、シクロアルキル置換アルキル基、シクロアルキル置換アルケニル基、アルケニル置換アリール基、アリール置換アルケニル基などが挙げられる。

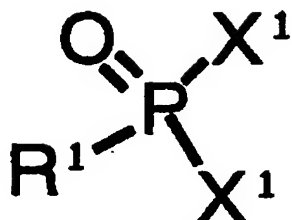
## 【0022】

一般式〔1〕で表される本発明のホスホン酸アミド化合物は、アミン化合物又はアンモニウム塩化合物とホスホリル化合物を塩基性化合物の存在下にリン-窒素結合形成反応させることにより製造することが出来る。

## 【0023】

上記製造法において用いられるホスホリル化合物としては、例えば、下記一般式〔2〕

【化7】



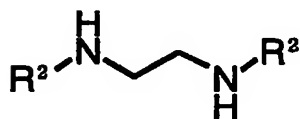
[2]

(式中、 $\text{R}^1$  は前記と同じ。 $\text{X}^1$  は脱離基を示す。) で表される化合物が挙げられる。

【0024】

また、上記製造法において用いられるアミン化合物としては、例えば、下記一般式 [3]

【化8】



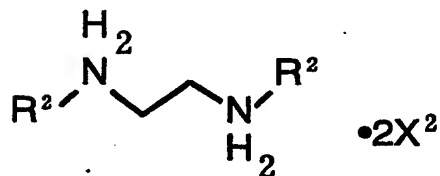
[3]

(式中、 $\text{R}^2$  は前記と同じ。) で表される化合物が挙げられる。

【0025】

更に、上記製造法において用いられるアンモニウム塩化合物としては、例えば、下記一般式 [4]

【化9】



[4]

(式中、 $\text{R}^2$  は前記と同じ。 $\text{X}^2$  は陰イオン基を示す。) で表される化合物が挙げられる。

【0026】

前記一般式 [2] において、 $\text{X}^1$  で示される脱離基としては、本発明の製造法により新たな窒素-リン結合を形成するために容易に脱離し得る基であれば特に

制限はないが、例えば、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子やアルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基などが例示される。

## 【0027】

前記一般式〔4〕において、 $X^2$ で示される陰イオン基としては、例えば、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲン化物イオンの他、次亜塩素酸イオン、過塩素酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ヘキサフルオロベンゼンスルホン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、水酸化物イオン、トリフルオロ酢酸イオン、ヘキサフルオロ酢酸イオン、酢酸イオン、安息香酸イオン、酒石酸イオンなどの各種陰イオン基が例示される。

## 【0028】

一般式〔2〕で表される化合物と一般式〔3〕で示される化合物の反応において、用いられる一般式〔3〕で示されるアミン化合物の当量数に制限はないが、一般式〔2〕で表される化合物に対して通常は0.1～10当量、好ましくは0.5～5当量である。

## 【0029】

一般式〔2〕で表される化合物と一般式〔4〕で表される化合物の反応において、用いられる一般式〔4〕で表されるアンモニウム塩化合物の当量数に制限はないが、一般式〔2〕で表される化合物に対して通常は0.1～10当量、好ましくは0.5～5当量である。

## 【0030】

一般式〔2〕で表される化合物と一般式〔3〕で表される化合物の反応及び一般式〔2〕で表される化合物と一般式〔4〕で表される化合物の反応は、何れも種々の温度で実施出来るが、通常-100～180℃、好ましくは-70～150℃である。

## 【0031】

一般式〔2〕で表される化合物と一般式〔3〕で表される化合物の反応及び一般式〔2〕で表される化合物と一般式〔4〕で表される化合物の反応においては



、何れの場合も、溶媒を用いることが好ましい。溶媒としては種々の炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、非プロトン性高極性溶媒を用いることが出来るが、その具体例としては、例えば、ヘキサン、デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、N, N-ジメチルホルミアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ジメチルスルホキシドなどが例示される。用いられる溶媒の量に制限はないが、一般式〔2〕で表される化合物 1 mmol に対して通常は 0.1~100 mL、好ましくは 1~20 mL である。また、用いる塩基が前記の反応温度において液体である場合には、このものを溶媒として用いることも出来る。

### 【0032】

一般式〔2〕で表される化合物と一般式〔3〕で表される化合物の反応及び一般式〔2〕で表される化合物と一般式〔4〕で表される化合物の反応は、何れも塩基を用いることにより好ましい反応速度が達成される。

塩基としては種々の無機又は有機塩基を用いることが出来るが、その具体例としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酸化リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化バリウム、リン酸三リチウム、リン酸三カリウム、リン酸三ナトリウム、フッ化セシウム、炭酸セシウム、酸化アルミニウム、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トルブチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N-メチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-N-メチルピペリジン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、N-メチルモルホリン、ナトリウムエトキシド、カリウムtert-ブトキシドなどが例示される。用いられる塩基の量は、一般式〔2〕で表される化合物に対して 0.01~100 当量、好ましくは 0.1~20 当量の割合で用いられる。また、これらの塩基はそれぞれ単独で用いても、複数の塩基を必要に応じて適宜組合わせて用いても何れでも良い。更に、前記一般式〔3〕で表される化合物を塩基として好適に用いることも出来る。

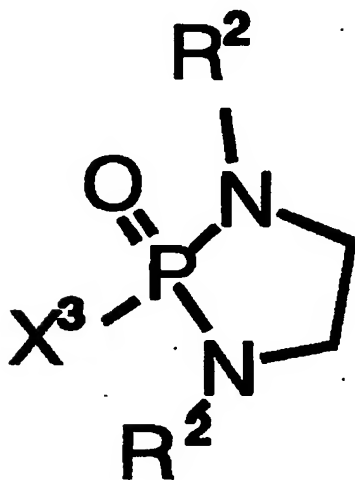
### 【0033】

一般式〔1〕で表される本発明のホスホン酸アミド化合物は、リン酸アミド化合物と有機金属化合物との炭素－リン結合形成反応によっても製造することが出来る。

【0034】

上記製造法において用いられるリン酸アミド化合物としては、例えば、下記一般式〔5〕

〔化10〕

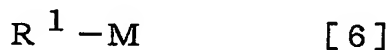


[5]

（式中、 $R^2$ は前記と同じ。 $X^3$ は脱離基を示す。）で表される化合物が挙げられる。

【0035】

また、上記製造法において用いられる有機金属化合物としては、例えば、下記一般式〔6〕



（式中の $R^1$ は前記と同じ。Mはメタロ基を示す。）で表される化合物が挙げられる。

【0036】

前記一般式〔5〕において、 $X^3$ で示される脱離基としては、本発明の製造法により新たな炭素－リン結合を形成するために容易に脱離し得る基であれば特に制限はないが、例えば塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子や例えばメトキシ基

、エトキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基等のアルコキシ基、例えばフェノキシ基、ナフトキシ基等のアリーロキシ基、例えばメチルチオ基、エチルチオ基等のアルキルチオ基、例えばフェニルチオ基、トリルチオ基、ナフチルチオ基等のアリールチオ基などが例示される。

## 【0037】

前記一般式〔6〕において、Mで示されるメタロ基としては、周期律表の1族又は2族の金属又はその誘導体が挙げられ、その具体例としては、例えば、リチオ基、クロロマグネシオ基、ブロモマグネシオ基、ヨードマグネシオ基などが例示される。

## 【0038】

一般式〔5〕で表される化合物と一般式〔6〕で表される有機金属化合物の反応において、用いられる有機金属化合物の当量数に制限はないが、一般式〔5〕で表される化合物に対して、通常は0.1～10当量、好ましくは0.5～5当量である。

## 【0039】

一般式〔5〕で表される化合物と一般式〔6〕で表される化合物の反応は、種々の温度で実施出来るが、通常-100～180℃、好ましくは-70～150℃である。

## 【0040】

一般式〔5〕で表される化合物と一般式〔6〕で表される化合物の反応においては、溶媒を用いることが好ましい。溶媒としては種々の炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、非プロトン性高極性溶媒を用いることが出来るが、その具体例としては、例えばヘキサン、デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ヘキサメチルリン酸トリアミドなどが例示される。使用する溶媒の量に制限はないが、一般式〔5〕で表される化合物1mmolに対して通常は0.1～100mL、好ましくは1～20mLである。

## 【0041】

生成したホスホン酸アミド化合物は、何れの場合も、蒸留、カラムクロマトグ

ラフィー又は再結晶等により精製することが出来る。

【0042】

本発明のホスホン酸アミド化合物は、希土類金属の抽出剤として使用することが出来る。

【0043】

本発明のホスホン酸アミド化合物を抽出剤として使用する希土類金属イオンの抽出方法は、希土類金属イオンを含む水溶液と前記一般式〔1〕で表されるホスホン酸アミド化合物と有機溶媒とを適当な温度で、攪拌、振盪等の手段を用いて混合、接触させた後、有機層（抽出剤層）と水層とに層分離することにより行われる。

【0044】

抽出に用いられる有機溶媒としては、本発明のホスホン酸アミド化合物を溶解することが出来、且つ水と完全には混和しないものが好ましく、例えば、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類、エーテル類、アルコール類、ニトロ化合物、リン酸エステル類等が挙げられ、具体的には、クロロホルム、四塩化炭素、メチルイソブチルケトン、ニトロベンゼン、オクタノール、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、リン酸トリブチルなどが例示される。

これらの有機溶媒は、それぞれ単独で用いても、複数の有機溶媒を必要に応じて適宜組合わせて用いても何れでも良い。更に、一般式〔1〕で表されるホスホン酸アミド化合物が液体であり、且つ水と完全には混和しないものである場合には、該ホスホン酸アミド化合物が有機溶媒（抽出溶媒）を兼ねることも可能である。

【0045】

抽出に用いられる希土類金属イオン含有水溶液のpH値は、適当な酸を用いて7以下に保つことが好ましい。酸としては種々の無機酸及び有機酸が好適に用いられるが、その具体例としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、シュウ酸、炭酸、リン酸、クエン酸、酒石酸、エチレンジアミンテトラ酢酸などが例示される。

これらの酸はそれぞれ単独で用いても、複数の酸を必要に応じて適宜組合わせ

て用いても何れでも良い。

【0046】

抽出を行うに当たり、水溶液中に含まれる希土類金属イオンの濃度に特に制限はないが、通常  $1.0 \times 10^{-9} \sim 10 \text{ mol/L}$ 、好ましくは  $5.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \text{ mol/L}$  である。

抽出に用いられる一般式〔1〕で表されるホスホン酸アミド化合物のモル数にも特に制限はないが、希土類金属イオンの総量に対して0.01倍以上であることが好ましい。

また、抽出に用いられる希土類金属イオン含有水溶液とホスホン酸アミド化合物を含む有機溶媒の容積比にも特に制限はないが、通常は0.001:1~1000:1であり、好ましくは0.02:1~50:1である。

抽出を行う際の抽出温度に特に制限はないが、通常は0℃~100℃であり、好ましくは10~70℃である。

【0047】

当該抽出操作により水層から有機溶媒層へと抽出、移行された希土類金属イオンは、該有機溶媒層を当該水層以外の水と接触させることにより、有機溶媒層から水層へ逆抽出することが出来る。

即ち、上記抽出操作により希土類金属イオンを抽出してなる有機溶媒層を、水と混合、接触させることにより該金属イオンを水層に移行させることが出来、希土類金属イオンを水層に逆抽出することが出来る。

本発明の逆抽出方法において、希土類金属イオンを抽出してなる有機溶媒層から希土類金属イオンを逆抽出する目的で用いられる水としては弱酸性乃至酸性の水が好ましい。即ち、当該逆抽出に用いられる水のpH値は、適当な酸を用いて7未満に保たれていることが好ましい。当該pHの調整に用いられる酸としては種々の無機酸及び有機酸が挙げられ、その具体例としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、シュウ酸、炭酸、リン酸、クエン酸、酒石酸、エチレンジアミンテトラカルボン酸などが例示される。これらの酸はそれぞれ単独で用いても、複数の酸を必要に応じて適宜組合わせて用いても何れでも良い。また、酸の代わりに酸性の塩類や各種緩衝剤（緩衝液）等を用いてpHの調整を行っても良い。

逆抽出に用いられる有機層と水層の容積比に特に制限はないが、通常は0.001:1~1000:1であり、好ましくは0.02:1~50:1である。

また、逆抽出時の温度に特に制限はないが、通常は0℃~100℃であり、好ましくは10~70℃である。

【0048】

#### 【実施例】

次に、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0049】

#### 実施例1

ガラス容器中でN, N'-ジイソプロピルエチレンジアミン1.44 g (10 mmol) (一般式[3]において、 $R^2$ =イソプロピル基)と、4-ジメチルアミノピリジン0.24 g (2 mmol) 及びトリエチルアミン3 mLをテトラヒドロフラン50 mLに溶解し、この容器を水浴に浸した。この溶液にジクロロフェニルホスホン酸1.95 g (10 mmol) (一般式[2]において、 $R^1$ =フェニル基、 $X^1$ =塩素原子)を少しずつ加え、5時間攪拌した。得られた反応混合物をろ過し、ろ液を減圧下で濃縮して得られた残渣を減圧蒸留(180℃/2 mmHg)して、1.94 g (7.3 mmol)の2, 5-ジアザ-2, 5-ジイソプロピル-1-オキソ-1-フェニルホスホラン(一般式[1]において、 $R^1$ =フェニル基、 $R^2$ =イソプロピル基)を得た。この化合物は、文献未記載の新規化合物である。

【0050】

実施例1で得られた化合物のスペクトルデータ及び元素分析の結果は以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  0.85-0.90 (6H, m), 1.07-1.22 (6H, m), 3.12-3.19 (2H, m), 3.26-3.35 (4H, m), 7.32-7.38 (3H, m), 7.71-7.79 (2H, m) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  20.5 (d,  $J=4.3\text{ Hz}$ ) 21.5

(d,  $J=2.3$  Hz), 39.9 (d,  $J=9.8$  Hz), 44.6 (d,  $J=6.2$  Hz), 128.0 (d,  $J=30.5$  Hz), 128.7 (d,  $J=156.7$  Hz), 131.0 (d,  $J=2.9$  Hz), 132.8 (d,  $J=13.3$  Hz) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  24.3 ppm.

MS (EI):  $m/z$  266.77.

元素分析,  $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{ON}_2\text{P}$  としての計算値: C, 63.14; H, 8.70; N, 10.52%. 実測値: C, 63.02; H, 8.81; N, 10.45%.

【0051】

## 実施例2

ガラス容器中でN, N'-ジフェニルエチレンジアミン2.12g (10mmol) (一般式[3]において、 $\text{R}^2$ =フェニル基)と、4-ジメチルアミノピリジン0.24g (2mmol) 及びトリエチルアミン3mLをテトラヒドロフラン50mLに溶解し、この容器を水浴に浸した。この溶液にジクロロフェニルホスホン酸1.95g (10mmol) (一般式[2]において、 $\text{R}^1$ =フェニル基、 $\text{X}^1$ =塩素原子)を少しずつ加え、5時間攪拌した。得られた反応混合物をろ過し、ろ液を減圧下で濃縮して得られた残渣を減圧蒸留(180℃/2mmHg)して、2.56g (7.7mmol)の2, 5-ジアザ-1-オキソ-1, 2, 5-トリフェニルホスホラン(一般式[1]において、 $\text{R}^1=\text{R}^2$ =フェニル基)を得た。この化合物は、文献未記載の新規化合物である。

【0052】

実施例2で得られた化合物のスペクトルデータ及び元素分析の結果は以下の通りである。

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.93-4.03 (4H, m), 6.92 (2H, t,  $J=7.2$  Hz), 7.15-7.24 (8H, m), 7.37-7.40 (3H, m), 7.81-7.85 (2H, m) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  43.8 (d,  $J=8.6$  Hz), 116.5 (d,  $J=4.8$  Hz), 121.8, 128.7 (d,  $J=14.5$  Hz)

), 129.2, 132.1, 132.2 (d,  $J=3.1$  Hz), 132.5 (d,  $J=10.7$  Hz) 141.3 (d,  $J=7.6$  Hz) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  18.8 ppm.

MS (EI):  $m/z$  334.77.

元素分析,  $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{ON}_2\text{P}$ としての計算値: C, 71.85; H, 5.73; N, 8.38%. 実測値: C, 71.83; H, 5.64; N, 8.30%.

### 【0053】

#### 実施例3

ガラス容器中でN, N'-ジセチルエチレンジアミン二臭化水素酸塩6.69 g (10 mmol) (一般式[4]において、 $\text{R}^2$ =セチル基、 $\text{X}^2$ =臭化物イオン)と、4-ジメチルアミノピリジン0.24 g (2 mmol)及びトリエチルアミン3 mLをテトラヒドロフラン50 mLに溶解し、この容器を水浴に浸した。この溶液にジクロロフェニルホスホン酸1.95 g (10 mmol) (一般式[2]において、 $\text{R}^1$ =フェニル基、 $\text{X}^1$ =塩素原子)を少しずつ加え、5時間攪拌した。得られた反応混合物をろ過し、ろ液を減圧下で濃縮した。残渣をヘキサンを溶離液とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して、1.58 g (2.5 mmol)の2, 5-ジアザ-2, 5-ジセチル-1-オキソ-1-フェニルホスホラン (一般式[1]において、 $\text{R}^1$ =フェニル基、 $\text{R}^2$ =セチル基)を得た。この化合物は、文献未記載の新規化合物である。

### 【0054】

実施例3で得られた化合物のスペクトルデータ及び元素分析の結果は以下の通りである。

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.84 (6H, t,  $J=6.9$  Hz), 1.13 (4J. brs), 1.25 (48H, brs), 1.41-1.43 (4H, m), 2.76 (4H, q,  $J=7.6$  Hz), 3.21-3.30 (2H, m), 3.36-3.40 (2H, m), 7.32-7.41 (3H, m), 7.68-7.80 (2H, m) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.1, 22.7, 26.8, 28.5



(d,  $J=4.5$  Hz), 29.2, 29.4, 29.5, 29.55, 29.63, 29.67, 29.70, 31.9, 45.1 (d,  $J=5.2$  Hz), 45.8 (d,  $J=9.4$  Hz), 128.2 (d,  $J=13.7$  Hz), 131.2, 132.5 (d,  $J=157.0$  Hz), 132.6 (d,  $J=9.8$  Hz) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  28.4 ppm.

元素分析,  $\text{C}_{40}\text{H}_{75}\text{ON}_2\text{P}$  としての計算値: C, 76.14; H, 11.98; N, 4.44%. 実測値: C, 76.10; H, 12.15; N, 4.31%.

【0055】

#### 実施例4

1-ブロモ-4-オクチロキシベンゼン 0.285 g (1.0 mmol) と金属マグネシウム 0.030 g (1.25 mmol) をテトラヒドロフラン (1 mL) 中で混合し、50℃に加熱して30分間攪拌した。得られた臭化4-オクチルフェニルマグネシウム (一般式 [6] において、 $\text{R}^1=4$ -オクチロキシフェニル基、 $\text{M}=\text{プロモマグネシオ基}$ ) の溶液を2, 5-ジアザ-2, 5-ジメチル-1-オキソ-1-フェノキシホスホラン 0.210 g (1.0 mmol) (一般式 [5] において、 $\text{R}^2=\text{メチル基}$ 、 $\text{X}^3=\text{フェノキシ基}$ ) と混合し、67℃で7日間攪拌した。得られた混合物に水 0.2 mL を加え、ろ過により固形物を除いた後、ろ液を減圧下で濃縮した。得られた油状物を、ジエチルエーテルを溶離液とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して、0.196 g (0.58 mmol) の2, 5-ジアザ-2, 5-ジメチル-1-(4-オクチロキシフェニル)-1-オキソホスホラン (一般式 [1] において、 $\text{R}^1=4$ -オクチロキシフェニル基、 $\text{R}^2=\text{メチル基}$ ) を得た。この化合物は、文献未記載の新規化合物である。

【0056】

実施例4で得られた化合物のスペクトルデータは以下の通りである。

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  0.88 (3H, t,  $J=6.9$  Hz), 1.26-1.31 (10H, br s), 1.41-1.45 (2H, m), 1.

7.8 (2H, quin,  $J=6.7$  Hz), 2.50 (6H, d,  $J=10.1$  Hz), 3.19-3.24 (2H, m), 3.33-3.38 (2H, m), 3.98 (2H, t,  $J=6.7$  Hz), 6.92 (2H, dd,  $J=2.6, 8.6$  Hz), 7.62 (2H, dd,  $J=8.6, 12.3$  Hz) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.1, 22.7, 26.0, 29.2, 29.3, 31.7 (d,  $J=5.6$  Hz), 48.6, 68.1, 114.4 (d,  $J=14.8$  Hz), 120.5, 134.5 (d,  $J=11.3$  Hz), 162.0 ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  30.2 ppm.

MS (EI):  $m/z$  338.

【0057】

#### 実施例 5

1.00×10<sup>-4</sup> mol/Lの三価ランタンイオン及び1.00×10<sup>-4</sup> mol/Lの三価ユウロピウムイオンを含有する1 mol/Lの硝酸水溶液4 mLに、種々のホスホン酸アミド化合物を1 mmol含有するジクロロメタン溶液4 mLを加え、25℃で10分間振盪し、層分離させた後、水溶液中に残存する三価ランタンイオン及び三価ユウロピウムイオンの濃度をICP発光分光分析法で測定し、三価ランタン及び三価ユウロピウムイオンの抽出率を算出した。結果を表1に示す。なお、以降に記述する抽出率は、各々のイオンにおける、水層から有機層へ移動したイオンのモル数の、初期の水層に含まれるイオンのモル数に対する割合を示す。

【0058】

#### 比較例 1

1.00×10<sup>-4</sup> mol/Lの三価ランタンイオン及び1.00×10<sup>-4</sup> mol/Lの三価ユウロピウムイオンを含有する1 mol/Lの硝酸水溶液4 mLに、ジクロロメタン溶液4 mLを加え、25℃で10分間振盪し、遠心分離による層分離を行った後、水溶液中に残存する三価ランタンイオン及び三価ユウロピウムイオンの濃度をICP発光分光分析法で測定したが、三価ランタンイオン及び三価ユウロピウムイオンは全て水溶液中に残存していた。結果を表1に併せ

て示す。

【0059】

【表1】

実験No.	一般式[1]で表される ホスホン酸アミド		抽出率/%	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	ランタン	ユウロピウム
Ex-1	フェニル基	メチル基	91.6	92.9
Ex-2	フェニル基	セチル基	98.6	99.5
Ex-3	フェニル基	イソプロピル基	23.5	35.2
Ex-4	フェニル基	フェニル基	2.7	7.2
Ex-5	メチル基	メチル基	1.5	1.8
比較例1	使用せず		0	0

【0060】

#### 実施例6

1.  $0.0 \times 10^{-4}$  mol/Lの三価ランタンイオン及び1.  $0.0 \times 10^{-4}$  mol/Lの三価ユウロピウムイオンを含有する1 mol/Lの硝酸水溶液4 mLに、実施例4で合成したホスホン酸アミド化合物（一般式[1]において、R<sup>1</sup> = 4-オクチロキシフェニル基、R<sup>2</sup> = メチル基）200  $\mu$ molを含有するジクロロメタン溶液4 mLを加え、25℃で10分間振盪し、層分離させた。水溶液中に残存する三価ランタンイオン及び三価ユウロピウムイオンの濃度をICP発光分光分析法で測定し、三価ランタン及び三価ユウロピウムイオンの抽出率を算出した結果、94.2%（0.376  $\mu$ mol）の三価ランタンイオン及び97.0%（0.388  $\mu$ mol）の三価ユウロピウムイオンが水層から有機層へ抽出されていることが判った。

【0061】

#### 実施例7

1.  $0.0 \times 10^{-4}$  mol/Lの三価ランタンイオン及び1.  $0.0 \times 10^{-4}$  mol/Lの三価ユウロピウムイオンを含有する1 mol/Lの硝酸水溶液4 mLに、実施例4で合成したホスホン酸アミド化合物（一般式[1]において、R<sup>1</sup> = 4-オクチロキシフェニル基、R<sup>2</sup> = メチル基）を種々の濃度で含有するド

デカン溶液 4 mL を加え、25℃で10分間振盪し、層分離させた後、水溶液中に残存する三価ランタンイオン及び三価ユウロピウムイオンの濃度をICP発光分光分析法で測定し、三価ランタン及び三価ユウロピウムイオンの抽出率を算出した。結果を表2に示す。

【0062】

## 比較例2

ジクロロメタンの代わりにドデカンを用いた以外は比較例1と同様にして、振盪し、遠心分離による層分離を行った後、水溶液中に残存する三価ランタンイオン及び三価ユウロピウムイオンの濃度をICP発光分光分析法で測定したが、三価ランタンイオン及び三価ユウロピウムイオンは全て水溶液中に残存していた。結果を表2に併せて示す。

【0063】

【表2】

実験No.	ホスホン酸 アミド化合物の 溶存量/mm ol	ホスホン酸アミド化合物の 濃度/mol L <sup>-1</sup>	抽出率/%	
			ランタン	ユウロピウム
Ex-6	0.20	0.050	94.2	97.0
Ex-7	0.10	0.025	40.9	59.1
Ex-8	0.050	0.0125	22.8	35.0
Ex-9	0.020	0.0050	6.7	10.2
比較例2	0	0	0	0

【0064】

## 実施例8

$1 \times 10^{-4}$  mol/L の三価ランタンイオン、 $1 \times 10^{-4}$  mol/L の三価セリウムイオン、 $1 \times 10^{-4}$  mol/L の三価プラセオジウムイオン、 $1 \times 10^{-4}$  mol/L の三価ネオジウムイオン、 $1 \times 10^{-4}$  mol/L の三価サマリウムイオン、 $1 \times 10^{-4}$  mol/L の三価ユウロピウムイオン、 $1 \times 10^{-4}$  mol/L の三価ガドリニウムイオン、 $1 \times 10^{-4}$  mol/L の三価テルビウムイオン、 $1 \times 10^{-4}$  mol/L の三価ディスプロシウムイオン、 $1 \times 10^{-4}$  mol/L の三価ホルミウムイオン、 $1 \times 10^{-4}$  mol/L の三価エルビウムイオン

ムイオン、 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の三価イッテルビウムイオン、 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の三価ルテチウムイオンを含有する $1 \text{ mol/L}$ の硝酸水溶液 $4 \text{ mL}$ に、一般式[1]において $R^1$ がフェニル基であり、且つ $R^2$ がメチル基であるホスホン酸アミド化合物を $1 \text{ mmol}$ 含有するジクロロメタン溶液 $4 \text{ mL}$ を加え、 $25^\circ\text{C}$ で10分間振盪し、層分離させた後、水溶液中に残存する各希土類金属イオンの濃度をICP発光分光分析法で測定し、各イオンの抽出率を算出した。結果を表3に示す。

【0065】

## 実施例9

ジクロロメタンの代わりにドデカンを用い、一般式[1]において $R^1$ がフェニル基であり、且つ $R^2$ がメチル基であるホスホン酸アミド化合物の代わりに実施例4で得られたホスホン酸アミド化合物（一般式[1]において、 $R^1 = 4$ -オクチロキシフェニル基、 $R^2 = \text{メチル基}$ ）を用いた以外は実施例8と同様にして、振盪し、層分離させた後、水溶液中に残存する各希土類金属イオンの濃度をICP発光分光分析法で測定し、各イオンの抽出率を算出した。結果を表3に併せて示す。

【0066】

【表 3】

希土類イオン	抽出率/%	
	実施例 8	実施例 9
La	63.1	0.7
Ce	78.6	4.6
Pr	79.1	3.0
Nd	75.8	1.7
Sm	75.5	3.3
Eu	74.9	3.7
Gd	70.1	4.8
Tb	73.9	5.0
Dy	74.7	5.9
Ho	75.6	5.6
Er	77.1	8.9
Yb	93.2	27.3
Lu	95.7	39.4

【0067】

表 3 から明らかな如く、どちらの場合も三価イッテルビウムイオンと三価ルテチウムイオンを選択的に抽出することが出来た。

【0068】

## 実施例 10

1.  $00 \times 10^{-4}$  mol/L の三価ランタンイオン及び 1.  $00 \times 10^{-4}$  mol/L の三価ユウロピウムイオンを含有する 1 mol/L の硝酸水溶液 12 mL に、一般式 [1] において  $R^1$  がフェニル基であり、且つ  $R^2$  がメチル基であるホスホン酸アミドを 3 mmol 含有するジクロロメタン溶液 12 mL を加え、25℃ で 10 分間振盪し、層分離させた。この時、94.8% (1.14  $\mu$ mol) の三価ランタンイオン及び 95.3% (1.14  $\mu$ mol) の三価ユウロピウムイオンが水層からジクロロメタン層へ移動していた。続いて、有機層を 2 mL ずつに分割し、これらに種々の水溶液 2 mL を独立に加え、25℃ で 10 分間振盪し、層分離させた。水溶液中に溶存する三価ランタンイオン及び三価ユウロピウムイオンの濃度を ICP 発光分光分析法で測定し、逆抽出率を算出した。

ここで、逆抽出率とは、ジクロロメタン層に含まれる希土類金属イオンを水層で抽出した際の、各々のイオンにおけるジクロロメタン層から水層へ移動したイオンのモル数の、ジクロロメタン層に含まれるイオンの初期モル数に対する割合を表す。三価ランタンイオン及び三価ユウロピウムイオンの逆抽出率を表4に示す。

【0069】

【表4】

実験No.	水溶液の種類	逆抽出率/%	
		ランタン	ユウロピウム
Ex-10	3mol/L硝酸水溶液	98.6	>99.9
Ex-11	1mol/L硝酸水溶液	>99.9	>99.9
Ex-12	0.1mol/L硝酸水溶液	99.2	>99.9
Ex-13	0.5mol/L酢酸-0.5mol/L酢酸ナトリウム水溶液	>99.9	>99.9

【0070】

## 【発明の効果】

本発明は、希土類金属イオンの抽出剤等として有用な新規なホスホン酸アミド化合物とその製造方法、並びに該化合物を用いた、希土類金属イオンを含む水溶液からの希土類金属イオンの抽出方法を提供するものであり、本発明のホスホン酸アミド化合物を抽出剤として用いることにより、希土類金属イオンを含む水溶液から希土類金属イオンを簡単な操作で極めて効率良く抽出することが出来る。

また、当該抽出操作により水層から有機溶媒層へと抽出、移行させた希土類金属イオンは、該有機溶媒層を別の弱酸性乃至酸性の水と混合、接触させることにより、有機溶媒層から水層へ効率よく逆抽出することが出来る。

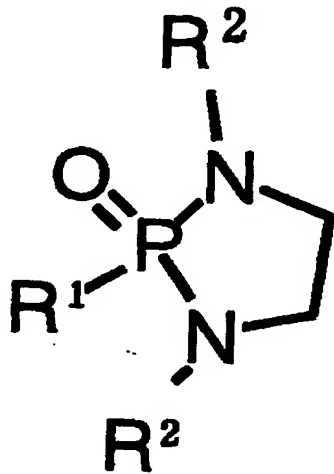
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 希土類金属イオンを簡単な操作で効率良く抽出することが出来る希土類金属イオンの抽出方法と、そのためのより効果的な抽出剤を提供すること。

【解決手段】 、一般式 [1]

【化1】



[1]

(式中、 $R^1$  はアルキル基、アリール基、アラルキル基、複素環式基等を示し、 $R^2$  は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、複素環式基等を示す。)

で表されるホスホン酸アミド化合物、その製造方法、及び該化合物を含んでなる、希土類金属イオンの抽出剤、並びに該化合物を用いた同抽出方法。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日 1998年 2月24日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 埼玉県川口市本町4丁目1番8号  
氏 名 科学技術振興事業団

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号           〔301021533〕

1. 変更年月日	2001年 4月 2日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区霞が関1-3-1
氏 名	独立行政法人産業技術総合研究所